



**CONFÉDÉRATION SUISSE**  
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

(11) CH 684616G A3

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: C 22 C 5/02

**Demande de brevet déposée pour la Suisse et le Liechtenstein**  
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

**(12) FASCICULE DE LA DEMANDE A3**

(21) Numéro de la demande: 2562/92

(71) Requérant(s):  
Métaux Précieux SA Metalor, Neuchâtel

(22) Date de dépôt: 17.08.1992

(72) Inventeur(s):  
Linker, Michel, Avully  
Nicoud, Serge, Le Landeron  
Ramoni, Pierre, Montezillon

(42) Demande publiée le: 15.11.1994

(74) Mandataire:  
Blasco Dousse, Carouge GE

(44) Fascicule de la demande  
publiée le: 15.11.1994

(56) Rapport de recherche au verso

**54 Alliage d'or gris et utilisation de cet alliage.**

(57) Cet alliage d'or gris comporte >2-<12% de Mn et 5,5-18% de Pd comme agents de blanchiment, le Mn servant à remplacer en totalité le Ni de façon à obtenir un alliage exempt de tout élément allergène. L'alliage obtenu présente des propriétés de dureté et de déformabilité qui le rendent apte à être utilisé en joaillerie et pour la fabrication de boîtes de montre en particulier. Sa couleur est suffisamment blanche pour ne pas nécessiter de le revêtir de Rh pour le rendre plus blanc.

BEST AVAILABLE COPY



Bundesamt für geistiges Eigentum  
Office fédéral de la propriété intellectuelle  
Ufficio federale della proprietà intellettuale

## RAPPORT DE RECHERCHE

Demande de brevet N°:

CH 256292  
HO 15933

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée
X	GB-A-637 421 (MATTHEY & COMPANY LIMITED) * page 3, ligne 106 - page 4, ligne 69 * -----	1,2,6
A	GB-A-976 754 (RADIO CORPORATION OF AMERICA) * page 4, ligne 51 - ligne 71 * -----	4
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 15, no. 337 (C-862)27 Août 1991 & JP-A-31 30 332 ( TOKURIKI HONTEN CO LTD ) 4 Juin 1991 * abrégé * -----	1,2,4,6
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 9, no. 119 (C-282)23 Mai 1985 & JP-A-60 009 842 ( TANAKA KIKINZOKU KOGYO KK ) 18 Janvier 1985 * abrégé * -----	1,2,4,6
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 5, no. 168 (C-77)27 Octobre 1981 & JP-A-56 096 038 ( SEIKO INSTR & ELECTRONICS LTD ) 3 Août 1981 * abrégé * -----	1,2,4
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		G04B C22C
1		
Date d'achèvement de la recherche 16 AVRIL 1993		Examinateur OED
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document		
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande		

**Description**

La présente invention se rapporte à un alliage d'or gris.

Il existe sur le marché principalement deux sortes d'alliages d'or dits gris ou blancs, les alliages dans lesquels le métal de blanchiment de l'or est le nickel et ceux où ce métal est le palladium.

Chacun de ces alliages présente cependant des inconvénients. Les alliages au nickel sont excessivement durs et peu déformables de sorte qu'ils se prêtent mal aux conditions de travail des bijoutiers et des fabricants de boîtes de montres principaux utilisateurs de ces alliages. Les alliages au palladium sont par contre trop mous et en plus sont des alliages chers compte tenu d'une proportion substantielle de Pd.

On a cherché à remédier à ces inconvénients par l'adjonction de cuivre et de zinc dans les alliages au nickel et en ajoutant du cuivre et du nickel dans les alliages au palladium. Donc la quasi totalité des alliages d'or gris vendus sur le marché comporte du nickel.

Il est évident qu'en plus des propriétés mécaniques de ces alliages, un critère supplémentaire et essentiel entre en ligne de compte: celui de la couleur et de l'éclat du métal. Il existe en effet des alliages dont la couleur est loin de l'idéal (blanc absolu). Pour y remédier, on effectue un dépôt galvanique de rhodium. Toutefois, un tel revêtement de moins de 1 µm d'épaisseur offre une résistance au frottement limitée, de sorte que la couleur du substrat réapparaît par endroits au bout d'un certain temps sur les parties exposées de sorte qu'il ne s'agit pas d'une mesure efficace, les objets en or étant prévus en principe pour durer.

Les alliages d'or dits blancs ou gris posent enfin un problème d'allergie. Comme on l'a vu, pratiquement tous les alliages de ce type comportent du nickel. Or, il existe un phénomène d'allergie cutanée résultant du contact du nickel avec la peau. On connaît peu de cas de telles allergies provoquées par des alliages d'or gris. Ceux-ci proviennent le plus souvent de pendants d'oreilles fantaisie revêtus par voie galvanique d'une mince couche d'or sur une sous-couche de nickel. La présence de cette sous-couche de nickel pur et le perçement de l'oreille favorisent le développement d'allergies. Des études ont montré, dans une population même jeune, que chez plus de 10% des personnes dont les oreilles sont percées une réaction au nickel avait déjà été constatée. Des personnes ainsi sensibilisées peuvent dès lors développer une allergie sur d'autres parties du corps mises en présence d'alliages au nickel. C'est la raison pour laquelle il y aurait un grand intérêt à un alliage d'or gris exempt de nickel, ceci d'autant plus que certaines législations prévoient d'en interdire l'utilisation pour des objets destinés à venir en contact prolongé avec la peau. Bien entendu, un tel alliage devrait présenter des propriétés mécaniques adéquates aux exigences de la bijouterie et des fabricants de boîtes de montres, notamment en ce qui concerne la dureté et la déformabilité. Sa couleur devrait être suffisamment proche du blanc idéal pour ne pas nécessiter de revêtement galvanique de rhodium dont la résistance au frottement ne permet pas de conserver une couleur uniforme à suffisamment long terme.

On a déjà proposé dans le GB 637 421 un alliage d'or gris contenant 0,5-10% en poids de Mn et jusqu'à 5% en poids de Pd. Dans la fourchette indiquée, il n'est généralement pas possible d'obtenir des alliages 18 carats avec de bonnes propriétés de dureté et une blancheur acceptable. Il ne faut en effet pas oublier que plus la proportion d'or est importante dans l'alliage, plus il est difficile de le blanchir tout en lui conférant une dureté acceptable > 110 HV. On constate, en effet, que tous les exemples mentionnés dans ce document sont relatifs à des alliages 9 et 14 carats. En ce qui concerne les alliages 18 carats englobés par ce document, il apparaît que ce n'est qu'à la limite de la fourchette, 10% Mn 5% Pd, que l'on obtient un alliage presque satisfaisant encore que sa couleur ne le soit pas vraiment vis-à-vis des critères que nous et les utilisateurs jugent acceptables. En ce qui concerne les duretés, la quasi totalité des alliages entrant dans la fourchette indiquée sont jugés trop mous pour les utilisations notamment en matière horlogère.

Le but de la présente invention est précisément d'apporter une solution qui permette de satisfaire aux exigences susmentionnées et dont les propriétés sont comparables aux alliages d'or gris avec nickel utilisés en bijouterie et en horlogerie.

A cet effet, cette invention a pour objet un alliage d'or gris selon la revendication 1.

Cette invention a également pour objet une utilisation de cet alliage d'or gris.

Les alliages selon l'invention sont préparés dans les conditions suivantes:

Tous les métaux entrant dans la composition de l'alliage ont une pureté de 999,9% et sont désoxydés.

L'alliage est obtenu par fusion des éléments qui le composent dans un creuset en graphite. Le chauffage est obtenu par induction dans un four étanche sous pression partielle d'azote. Le métal en fusion est ensuite coulé dans une lingotière en graphite. Après solidification, le lingot est démoulé, sorti de l'enceinte étanche pour être rapidement refroidi par trempe à l'eau.

L'alliage ainsi obtenu est ensuite laminé à froid. Le taux d'écrouissage entre chaque recuit est de 75%.

Après écrouissage, l'alliage est recuit durant 30 minutes sous atmosphère réductrice (20% H<sub>2</sub> - 80% N<sub>2</sub>). Les recuits sont effectués à une température de 800°C. Le refroidissement est réalisé par trempe à l'eau.

Tous les exemples qui vont suivre ont été réalisés conformément aux conditions énoncées précé-

demment. Ces exemples, consignés dans le tableau ci-dessous, se rapportent tous à des alliages d'or gris 18 carats. Outre la composition des alliages donnée en % en poids, ce tableau donne des indications relatives à la dureté de l'alliage à l'état recuit et écroui, ainsi qu'à la couleur mesurée dans un système de coordonnées à trois axes. Ce système de mesure à trois dimensions dénommé CIELAB, 5 CIE étant le sigle de la Commission Internationale de l'Eclairage et LAB les trois axes de coordonnées, l'axe L mesurant la composante blanc-noir (noir = 0 blanc = 100) l'axe a mesurant la composante rouge-vert (rouge = +a vert = -a) et l'axe b mesurant la composante jaune-bleu (jaune = +b bleu = -b). Pour plus de détails sur ce système de mesure, on peut se reporter à l'article «The Colour of Gold-Silver-Copper Alloys» de R. M. German, M. M. Guzowski et D. C. Wright, Gold Bulletin 1980, 13, (3), pages 113-116. Les mesures des différentes composantes de couleur ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible Perkin-Elmer Lambda 16, équipé d'un accessoire RSA-PE-60 à sphère intégratrice de 150 mm de diamètre revêtue de PTFE Spectralon<sup>(®)</sup>, de Labsphere Inc. La géométrie d'éclairage des échantillons à mesurer est de 8° /réflectance diffuse.

10 A titre de comparaison, ce tableau donne les valeurs colorimétriques selon les coordonnées L, a, b, pour trois métaux de référence dont on doit se rapprocher le plus, le rhodium, le palladium et l'argent. 15 Ensuite on a donné l'ensemble des propriétés, dureté, déformabilité et couleur de quatre alliages d'or gris, l'un A ne comprenant que du nickel comme agent de blanchiment, B comprenant du nickel et du palladium, et les deux autres C et D ne comprenant que du palladium.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

BEST AVAILABLE COPY

Nº	Composition (%)						Dureté HV	Déform.	Couleur	L*	a*	b*	Nº
	Au	Ag	Pd	Ni	Mn	Cu	Zn	Recuit	Ecroui				
Rh										89.5	0.6	4.8	Rh
Pd										79.3	0.7	8.5	Pd
Ag										96.7	-0.3	6.6	Ag
A	75			14.5	5.5	5	225	320	Moyenne	84.3	-0.8	8.6	A
B	75		15	5	5	165	250	Bonne	79.8	1.1	8.7	B	
C	75	15	10			80	150	Excellent	80.4	1.2	13.4	C	
D	75	8	17			90	170	Excellent	77.9	1.2	8.7	D	
1	75	7.6	10		7.5		180	Faible	80.9	1.4	9.4	1	
2	75		15		5	5	155	290	Bonne	78.1	1.5	8.3	2
3	75		17		3	5	110	240	Bonne	78.9	1.2	8	3
4	75		15		3	7	140	275	Bonne	79	1.5	8.5	4
5	75	2	15		3	5	115	245	Bonne	79.1	1.4	8.4	5

On constate que les cinq exemples d'alliages d'or gris sans nickel selon l'invention présentent tous des propriétés de dureté de déformabilité et de couleur tout à fait comparables voire meilleures que certains des alliages de références. C'est ainsi que les bijoutiers et horlogers considèrent en général que la dureté à l'état recuit doit être d'environ HV 150 et à l'état écroui d'environ HV 250. Ces propriétés sont un compromis qui permet une bonne déformabilité et une résistance à l'usure et à la déformation acceptables. Pour certaines pièces ayant des fonctions mécaniques (broches, fermoirs, par exemple) on recherche des propriétés plus élevées (- 200 HV à l'état recuit, - 300 HV à l'état écroui). On remarque en comparant les alliages C et D ne contenant que du Pd comme agent de blanchiment que les alliages contenant en plus du Mn ont une dureté plus proche de la dureté recherchée située vers HV 150 et HV 250 pour les états recuit respectivement écroui. Le complément aux éléments Au, Pd, Mn pour obtenir le titre recherché pour l'alliage peut être soit de l'argent soit du cuivre ou encore un mélange des deux.

Outre les métaux figurant dans le tableau 1, il est possible d'optimiser les propriétés de ces alliages par l'adjonction d'éléments désoxydants tels que Zn, In ou Ga dans une proportion ne dépassant pas 2% ou encore B ou Li dans une proportion ne dépassant pas 0,1%, comme ceci se pratique couramment dans les alliages d'or connus. On peut également ajouter des éléments servant d'affineurs de grain tels Ir, Ru ou Re sans dépasser 0,1% et que l'on utilise déjà à cet effet dans les alliages d'or connus.

Il apparaît donc que les alliages d'or gris selon la présente invention résolvent non seulement le problème de l'élimination d'éléments allergènes tels que Ni, Co, Cr mais ont des propriétés colorimétriques, une dureté et une déformabilité améliorées au moins pour certains d'entre eux par rapport aux alliages d'or gris du commerce cités comme références à titre de comparaison.

#### Revendications

- 25 1. Alliage d'or gris comprenant du Pd et du Mn, caractérisé en ce qu'il comporte les proportions suivantes exprimées en poids: 75-76% Au, 5,5-18% Pd, >2-≤12% Mn, la somme Pd + Mn étant > 15% et ≤ 22%, le reste étant Ag et/ou Cu.
- 30 2. Alliage d'or gris selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un agent désoxydant parmi les éléments: Zn, In, Ga dans une proportion en poids de 2% au maximum et/ou B, Li dans une proportion en poids de 0,1% au maximum.
- 35 3. Alliage d'or gris selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un agent affineur de grain parmi les éléments: Ir, Ru, Re dans une proportion en poids de 0,1% au maximum.
4. Article en or gris susceptible de venir en contact avec la peau, caractérisé en ce qu'il est en un alliage selon l'une des revendications 1 à 3.

40

45

50

55

60

65

DERWENT-ACC-NO: 1994-349918  
DERWENT-WEEK: 199444  
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: New grey gold-palladium-manganese alloy - used for jewellery and watch cases

INVENTOR: LINKER, M; NICOUD, S ; RAMONI, P

PATENT-ASSIGNEE: METAUX PRECIEUX METALOR SA[METAN]

PRIORITY-DATA: 1992CH-0002562 (August 17, 1992)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES	MAIN-IPC	
CH 684616 A3 006	November 15, 1994 C22C 005/02	N/A
CH 684616 B5 000	May 15, 1995 C22C 005/02	N/A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
CH 684616A3 August 17, 1992	N/A	1992CH-0002562
CH 684616B5 August 17, 1992	N/A	1992CH-0002562

INT-CL (IPC): C22C005/02

ABSTRACTED-PUB-NO: CH 684616A

BASIC-ABSTRACT: A novel grey gold alloy has the compsn. (by wt.) 75-76% Au, 5.5-18% Pd, greater than 2 to max. Mn and balance Ag and/or Cu, the sum of Pd + Mn being greater than 15 and not greater than 22%. Also claimed is a skin contacting article made of the above alloy.

USE/ADVANTAGE - For jewellery and watch cases. The Au-Pd alloy is free of allergenic elements such as Ni, Co and Cr and has improved colorimetric properties, hardness and deformability, its properties

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

being comparable with  
Au-Ni alloys.

TITLE-TERMS:

NEW GREY GOLD PALLADIUM MANGANESE ALLOY JEWEL WATCH CASE

DERWENT-CLASS: M26

CPI-CODES: M26-B01; M26-B01M; M26-B01N;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1994-159402

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**